

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09102307  
PUBLICATION DATE : 15-04-97

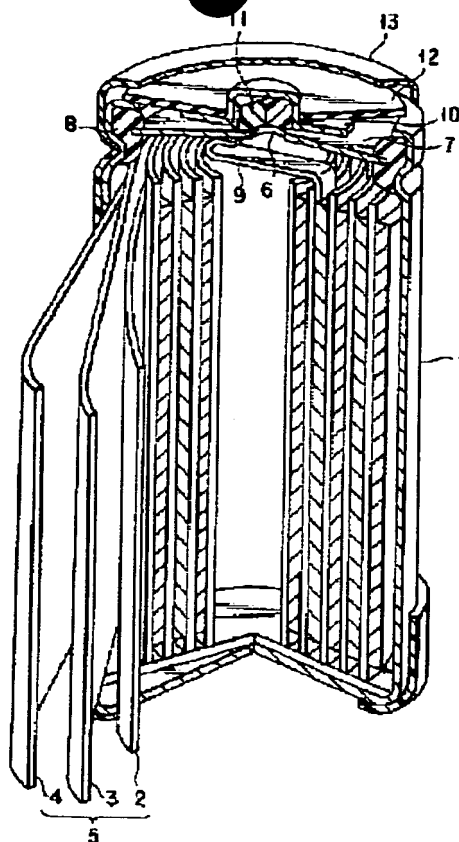
APPLICATION DATE : 04-10-95  
APPLICATION NUMBER : 07257769

APPLICANT : TOSHIBA BATTERY CO LTD;

INVENTOR : YAMANE TETSUYA;

INT.CL. : H01M 4/52 H01M 4/32

TITLE : ALKALINE STORAGE BATTERY



**ABSTRACT :** PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline storage battery, in which the rate of utilizing its positive electrode, whose active material is complex nickel hydroxide particles obtained when a cobalt film is formed over the surfaces of nickel hydroxide particles, is enhanced by suppressing or preventing oxidation of metal cobalt or cobalt compounds during preservation of the complex nickel hydroxide particles so that the cobalt main body can exhibit its characteristics.

**SOLUTION:** This alkaline storage battery includes a positive electrode 2 so constructed that a paste containing a positive active material is packed in a porous metal; a negative electrode 4; and an alkaline electrolyte. The positive active material is composed of complex nickel hydroxide particles obtained when a cobalt film containing an oxidation inhibitor and made of at least one kind selected from metal cobalt and cobalt compounds is formed over the surfaces of nickel hydroxide particles.

**COPYRIGHT:** (C)1997,JPO

**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-102307

(43)公開日 平成9年(1997)4月15日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 4/52  
4/32

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/52  
4/32

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-257769

(22)出願日 平成7年(1995)10月4日

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社  
東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 宮本 邦彦

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

(72)発明者 若林 誠

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

(72)発明者 蛭間 雅義

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

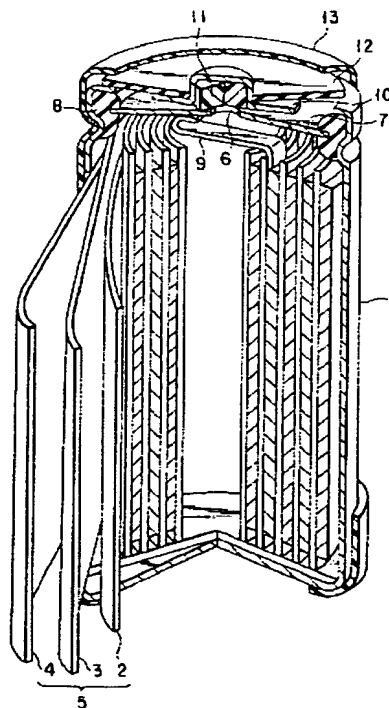
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ蓄電池

(57)【要約】

【課題】 水酸化ニッケル粒子表面にコバルト系被膜を形成した複合水酸化ニッケル粒子において、保存中に金属コバルトもしくはコバルト化合物が酸化されるのを抑制ないし防止してコバルト本体の特性を発揮でき、前記複合水酸化ニッケル粒子を活物質とする正極の利用率の向上が図られたアルカリ蓄電池を提供しようとするものである

【解決手段】 正極活物質を含むペーストを金属多孔体に充填した構造の正極と、負極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、前記正極活物質は、水酸化ニッケル粒子の表面に酸化防止剤を含有し、かつ金属コバルトおよびコバルト化合物から選ばれた少なくとも1種からなるコバルト系被膜を形成した複合水酸化ニッケル粒子からなることを特徴としている



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を含むペーストを金属多孔体に充填した構造の正極と、負極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、

前記正極活物質は、水酸化ニッケル粒子の表面に金属コバルトおよびコバルト化合物から選ばれた少なくとも1種からなるコバルト系被膜を形成し、かつ酸化防止剤を含有した複合水酸化ニッケル粒子からなることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項2】 前記コバルト系被膜は、前記水酸化ニッケル粒子に前記複合水酸化ニッケル粒子に対して金属コバルト換算で1、0重量%以上付着されていることを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池。

【請求項3】 前記酸化防止剤は、アスコルビン酸もしくはシュウ酸であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池に関し、特に正極を改良したアルカリ蓄電池に係わる。

【0002】

【従来の技術】アルカリ蓄電池に組込まれる正極としては、従来より焼結式正極が用いられている。前記焼結式正極は、穿孔銅またはニッケル網体等の二次元基板にニッケル粒子を焼結し、得られた多孔板の十数ミクロンの孔にニッケル塩水溶液を含浸した後、アルカリ処理して前記含浸ニッケル塩を水酸化ニッケルに変化させることにより製造される。

【0003】しかしながら、前記焼結式正極はその製造においてニッケル塩の含浸工程およびアルカリ処理工程のような複雑な活物質含浸操作を必要とする。また、所定量の活物質を含浸するには前記操作を通常、4～10回程度繰り返す必要がある。その結果、製造コストが高くなるという問題がある。さらに、前記焼結により得られたニッケル粒子焼結体は、多孔度が80%を越えると機械的強度を維持することが困難になるため、前記活物質の充填量を増加させることには限界があった。

【0004】このようなことから、水酸化ニッケル粒子に導電材、結着剤および水を添加、混合してペーストを調製し、このペーストをスポンジ状金属多孔体、金属繊維マットのような3次元構造の導電性芯体に充填して正極を製造することが検討されている。このような方法により製造された正極は、焼結式正極に対して非焼結式正極（またはペースト式正極）と呼ばれ、前記ペースト式正極は、前記金属多孔体の多孔度および平均孔径が前記焼結式正極に比べて大きいために活物質の充填が容易で、かつ充填量を増加させることができる利点を有する。

【0005】しかしながら、ペーストが充填される金属多孔体の細孔が焼結式正極の細孔に対して大きいた

に、活物質と集電体との距離が大きくなって集電性が悪化される、また、活物質の絶対量そのものを増大させるので、導電性の低下はもとより、特に過充電時における電極膨脹率の増大、ひいては充放電効率を含めた利用率の低下を招く。

【0006】すなわち、ペースト式正極は焼結式正極に比べて容量を増大できるという利点を達成するには、

(1) 導電性の向上、(2) 電極膨脹率抑制、(3) 充放電効率の向上、の3つの問題点を解決する必要がある。(1)の導電性の向上は、充放電中における平均充放電分極電位を下げる意味で非常に重要である。前記導電率を向上させるためには、ペーストの調製に際し、水酸化ニッケル粒子にコバルト酸化物、コバルト水酸化物、金属コバルトのようなコバルト化合物の粒子を添加することが一般に行われている。しかしながら、粒子同士または粉末同士の均一混合は難しく、通常の混合法によると水酸化ニッケル粒子の利用率を高め、安定化させるためには、少なくとも10重量%程度のコバルト化合物粒子を添加する必要がある。このようなコバルト化合物粒子の添加量の増大によって正極中の水酸化ニッケル粒子の量を相対的に増加させることができなくなるため、容量の向上が妨げられ、さらにコバルト化合物は価格変動も大きいために電池の価格設定のネックになっていた。

【0007】コバルト化合物の添加量を減らしても従来と同等以上の水酸化ニッケルの利用率を確保するには、水酸化ニッケル粒子と導電剤であるコバルト化合物を均一に混合することが必要である。特開平1-281670号および特開平6-187984号には、水酸化ニッケル粒子とコバルト化合物粒子とをメカノケミカル法により均一に混合することが開示されている。このメカノケミカル法は、水酸化ニッケル粒子を母粒子、コバルト化合物を子粒子として両者を機械的衝撃力によって母粒子表面に子粒子を分散付着ないし分散接合させる表面改質の手法である。

【0008】しかしながら、水酸化ニッケル粒子の周囲にコバルト化合物粒子を付着ないし接合させた複合水酸化ニッケル粒子は保存中に酸化されてコバルト化合物粒子の一部が四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )まで転移する。四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )は、スピネル構造を有する安定な酸化物であるため、アルカリ電解液中では従来のコバルト化合物から得られる高導電性のオキシ水酸化コバルト( $\text{CoOOH}$ )に転移し難い。その結果、水酸化ニッケル粒子を高利用率化することができなくなるという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水酸化ニッケル粒子表面にコバルト系被膜を付着させた複合水酸化ニッケル粒子において、保存中に前記金属コバルトもしくはコバルト化合物が酸化されるのを抑制ないし防止してコバルト本体の特性を発揮でき、前記複合水酸化ニッ

ケル粒子を活物質とする正極の利用率の向上が図られたアルカリ蓄電池を提供するものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるアルカリ蓄電池は、正極活物質を含むペーストを金属多孔体に充填した構造の正極と、負極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、前記正極活物質は、水酸化ニッケル粒子の表面に酸化防止剤を含有し、かつ金属コバルトおよびコバルト化合物から選ばれた少なくとも1種からなるコバルト系被膜を形成した複合水酸化ニッケル粒子からなることを特徴とするものである。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるアルカリ蓄電池（例えば円筒形アルカリ蓄電池）を図1を参照して詳細に説明する。有底円筒状の容器1内には、正極2とセパレータ3と負極4とを積層してスパイラル状に捲回することにより作製された電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電気的に接触している。アルカリ電解液は、前記容器1内に収容されている。中央に孔6を有する円形の第1の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガスケット8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形の押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端子10の突起部がその押え板12の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ13は、前記押え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底部周縁を被覆している。

【0012】次に、前記正極2、負極4、セパレータ3およびアルカリ電解液について詳細に説明する。

#### 1) 正極2

この正極2は、複合水酸化ニッケル粒子と結着剤を含むペーストを金属多孔体に充填した構造を有する。前記複合水酸化ニッケル粒子は水酸化ニッケル粒子の表面に金属コバルトおよびコバルト化合物から選ばれた少なくとも1種からなるコバルト系被膜を形成し、かつ酸化防止剤を含有した構造を有する。前記ペーストが充填された前記金属多孔体は、乾燥後に必要に応じてプレス成形が施される。

【0013】前記水酸化ニッケル粒子は、平均粒径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、タッパ密度が $1.8 \text{ g/cm}^3$ 以上である

ことが好ましい、前記水酸化ニッケル粒子は、比表面積が $8 \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

【0014】前記水酸化ニッケル粒子は、球状もしくはそれに近似した形状を有することが好ましい。前記コバルト化合物としては、例えば酸化コバルト、水酸化コバルトを用いることができる。特に、水酸化コバルトが好適である。

【0015】前記コバルト系被膜は、前記水酸化ニッケル粒子に前記複合水酸化ニッケル粒子に対して金属コバルト換算で1.0重量%以上付着されることが好ましい。前記コバルト系被膜の付着量を金属コバルト換算で1.0重量%未満にすると、水酸化ニッケルの利用率を向上することが困難になる。

【0016】前記コバルト系被膜に含有される酸化防止剤としては、例えばアスコルビン酸、シュウ酸等を用いることができる。このような酸化防止剤は、前記コバルト系被膜に対して1重量%以下含有することが好ましい。前記酸化防止剤の含有量が1重量%を越えると、前記複合水酸化ニッケルを含む正極を備えたアルカリ蓄電池の初充電工程においてその粒子表面のコバルト化合物の導電マトリックス形成に悪影響を及ぼしたり、自己放電特性を損ねる恐れがある。このような理由から、前記コバルト系被膜に含有される酸化防止剤は電池組立て前に酸化分解することが好ましい。

【0017】前記コバルト系被膜は、微量の $\text{C}_{60}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{C}_{60}$ 、 $\text{O}_4$ 等の酸化コバルトを含むことを許容する。前記複合水酸化ニッケル粒子は、例えば次のような方法により作製される。

【0018】(a) 水酸化ニッケル粒子と金属コバルトおよびコバルト化合物から選ばれる少なくとも1種のコバルト系粉末とをメカノケミカル法により処理して前記水酸化ニッケル粒子表面に前記コバルト系粉末を付着させてコバルト系被膜を形成した後、この水酸化ニッケル粒子を粉末状の微量酸化防止剤と共に混合、転動してさらに酸化防止剤を付着させることにより複合水酸化ニッケル粒子を作製する。このメカノケミカル法において、前記水酸化ニッケル粒子、前記コバルト系粉末および粉末状の酸化防止剤を一緒に混ぜて行うことにより前記メカノケミカル工程で前記コバルト系粉末が酸化されるのを抑制することも可能になる。

【0019】(b) 前記水酸化ニッケル粒子に沈殿法によりコバルト系被膜を形成した後、この水酸化ニッケル粒子を粉末状の微量酸化防止剤と共に混合、転動してさらに酸化防止剤を付着させることにより複合水酸化ニッケル粒子を作製する。

【0020】前記結着剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸塩、及びフッ素系樹脂（例えばポリテトラフルオロエチレン）等を挙げるができる。このような結着剤は、前記複合水酸化ニッケル粒子に対して0.1～2重量%の範囲で配合すること

が好ましい。

【0021】前記金属多孔体としては、例えばスポンジ状金属多孔体、フェルトモッキ基板等を挙げることができる。

## 2) 負極4

この負極4は、例えば水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金粒子を含む水素吸蔵合金負極からなる。このような負極は、前記水素吸蔵合金粉末、導電材および結着剤を含む組成の合剤を集電体である導電性芯体に固定化した構造を有する。

【0022】前記負極1の合剤中に配合される水素吸蔵合金としては、例えば $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{MmNi}_5$  (Mmはミッシュメタル)、 $\text{LmNi}_5$  (LmはLaを含む希土類元素から選ばれる少なくとも一種)、これら合金のNiの一部をAl、Mn、Co、Ti、Cu、Zn、Zr、Cr、Bのような元素で置換した多元系系のもの、またはTiNi系、TiFe系のものを挙げることができる。特に、一般式 $\text{LmNi}_w\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z$  (原子比w、x、y、zの合計値は5、 $0.0 \leq w+x+y+z \leq 5.50$ である)で表される組成の水素吸蔵合金は充放電サイクルの進行に伴う微粉化を抑制して充放電サイクル寿命を向上できるための好適である。

【0023】前記導電材としては、例えばカーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。このような導電材は、前記水素吸蔵合金粉末100重量部に対して0.1〜4重量部の範囲で配合することが好ましい。

【0024】前記結着剤としては、例えばポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸カリウムなどのポリアクリル酸塩、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などのフッ素系樹脂、またはカルボキシメチルセルロース(CMC)等を挙げることができる。このような結着剤は、前記水素吸蔵合金100重量部に対して0.1〜5重量部配合することが好ましい。

【0025】前記導電性芯体としては、例えばパンチドメタル、エキスパンドメタル、金網等の二次元構造のもの、発泡メタル、網状焼結金属繊維などの三次元構造のもの等を挙げることができる。

## 【0026】3) セパレータ3

このセパレータ3としては、例えばポリプロピレン不織布、ナイロン不織布、ポリプロピレン繊維とナイロン繊維を混織した不織布等からなるものを挙げることができる。特に、表面が親水化処理されたポリプロピレン不織布はセパレータ3として好適である。

## 【0027】4) アルカリ電解液

このアルカリ電解液としては、例えば水酸化ナトリウム(NaOH)と水酸化リチウム(LiOH)の混合液、水酸化カリウム(KOH)とLiOHの混合液、又はNaOH、KOH及びLiOHの混合液等を用いることができる。

【0028】なお、前述した図1では負極1および非焼

結式正極2の間にセパレータ3を介在して渦巻状に捲回し、有底円筒状の容器4内に収納したが、複数の負極および複数の正極の間にセパレータをそれぞれ介在して積層物とし、この積層物を有底矩形筒状の容器内に収納してもよい。

【0029】本発明に係るアルカリ蓄電池によれば、水酸化ニッケル粒子の表面に金属コバルトおよびコバルト化合物から選ばれた少なくとも1種からなるコバルト系被膜を形成し、かつ酸化防止剤を含有した複合水酸化ニッケル粒子からなる活物質を含むペーストを金属多孔体に充填した構造の正極を備える。前記複合水酸化ニッケル粒子は、表面のコバルト系被膜中にアスコルビン酸のような酸化防止剤が含有されているため、保存中における酸化を防止でき、金属コバルトまたは水酸化コバルトのようなコバルト化合物の粒子の一部が四酸化三コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )まで転移するのを防止できる。その結果、アルカリ電解液中において前記コバルト系被膜のコバルト化合物等を容易に高導電性のオキシ水酸化コバルト( $\text{CoOOH}$ )に転移させることができるため、水酸化ニッケル粒子を利用率を高めることができる。したがって、前記複合水酸化ニッケル粒子からなる活物質を含むペーストを金属多孔体に充填した構造の正極を備えたアルカリ蓄電池は充電効率が向上されるため、十分な実容量(放電容量)を得ることができる。

【0030】特に、前記複合水酸化ニッケル粒子のコバルト系被膜を形成を前述したように沈澱法により行うことによって、メカノケミカル法で同様なコバルト系被膜を形成する時に問題になる水酸化ニッケル粒子の粉碎を防止できる。このため、前記複合水酸化ニッケル粒子および結着剤を含むペーストは、良好な流動性を有するため、金属多孔体に均一に充填することができ、利用率等の正極特性を一層向上することが可能になる。

## 【0031】

【実施例】以下、好ましい本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

(実施例1) まず、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の水酸化ニッケル粒子を一定濃度のコバルトイオンのみが存在する溶液に浸漬し、一定時間攪拌し、水酸化ニッケル粒子の細孔にコバルトイオンを十分にしみ込ませた後、一旦この溶液と水酸化ニッケルを分別し、水酸化ニッケル細孔にコバルトイオン溶液がしみ込んだ状態でこれを対流を起こさせた水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、前記水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルト被膜を形成した。この水酸化コバルト被膜の量は、水酸化コバルト被膜が被覆された水酸化ニッケル粒子に対して金属コバルト換算で3重量%であった。ひきつづき、表面に水酸化コバルト被膜が被覆された水酸化ニッケル粒子を酸化防止剤である粉末状のシュウ酸と共に混合、転動させて前記水酸化コバルト被膜の表面に粉末状のシュウ酸を付着させることにより複合水酸化ニッケル粒子を作製した。この複合

水酸化ニッケル粒子は、前記粉末状のシュウ酸が前記水酸化コバルト被膜に対して0.7重量%付着されていた。この複合水酸化ニッケル粒子を45℃、93%RHの雰囲気中に1日間貯蔵し、貯蔵前後の複合水酸化ニッケル粒子の色彩変化を観察した。その結果を下記表1に示す。

【0032】次いで、作製した直後の複合水酸化ニッケル粒子およびこの複合水酸化ニッケル粒子を45℃、93%RHの雰囲気中に1日間貯蔵したものをカルボキシメチルセルロースとポリアクリル酸ナトリウムの結着剤と水と共にそれぞれ混練することにより2種のペーストを調製した。これらペーストを多孔度95%、平均孔径100μmのニッケルメッキ多孔体にそれぞれ塗布して充填した後、乾燥し、成形することにより2種の非焼結式正極を作製した。

【0033】また、市販のMm（ミッシュ・メタル：希土類元素の混合物）、Ni、Co、Mn、Alを重量比でそれぞれ4.0:0.4:0.3:0.3の割合になるように秤量した後、高周波溶解炉で溶解し、その溶湯を冷却することによりMmNi<sub>4.3</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.3</sub>Al<sub>0.3</sub>の組成からなる合金インゴットを作製した。つづいて、前記合金インゴットを機械粉砕し、篩分けすることにより粒径50μm以下の水素吸蔵合金粉末とした。ひきつづき、この水素吸蔵合金粉末にカルボキシメチルセルロース、カーボンおよび水を加えてペーストを調製した。その後、前記ペーストをバンチドメタルに塗布し、乾燥し、成形することにより負極を作製した。

【0034】得られた2種の正極および負極の間に親水処理したポリプロピレン不織布からなるセパレータをそれぞれ配置し、これら電極群を金属容器に収納した後、水酸化カリウムを主成分とする電解液を前記容器内に収容し、金属蓋体等の各部材を用いて前述した図1に示す構造を有する2種の円筒形ニッケル水素蓄電池を組み立てた。

【0035】（実施例2）実施例1と同様な方法により得られた表面に水酸化コバルト被膜が被覆された水酸化ニッケル粒子を酸化防止剤である粉末状のアスコルビン酸と共に混合、転動させて前記水酸化コバルト被膜の表面に粉末状のアスコルビン酸を付着させることにより複合水酸化ニッケル粒子を作製した。この複合水酸化ニッケル粒子は、前記粉末状のアスコルビン酸が前記水酸化

コバルト被膜に対して0.7重量%付着されていた。この複合水酸化ニッケル粒子を45℃、93%RHの雰囲気中に1日間貯蔵し、貯蔵前後の複合水酸化ニッケル粒子の色彩変化を観察した。その結果を下記表1に示す。

【0036】次いで、作製した直後の複合水酸化ニッケル粒子およびこの複合水酸化ニッケル粒子を45℃、93%RHの雰囲気中に1日間貯蔵したものをを用いて実施例1と同様な方法により2種の非焼結式正極を作製した。これら2種の正極を用いて実施例1と同様に負極の間に親水処理したポリプロピレン不織布からなるセパレータをそれぞれ配置し、これら電極群を金属容器に収納した後、水酸化カリウムを主成分とする電解液を前記容器内に収容し、金属蓋体等の各部材を用いて前述した図1に示す構造を有する2種の円筒形ニッケル水素蓄電池を組み立てた。

【0037】（参照例）実施例1と同様な方法により平均粒径10μmの水酸化ニッケル粒子を一定濃度のコバルトイオンのみが存在する溶液に浸漬し、一定時間攪拌し、水酸化ニッケル粒子の細孔にコバルトイオンを十分にしみ込ませた後、一旦この溶液と水酸化ニッケルを分別し、水酸化ニッケル細孔にコバルトイオン溶液がしみ込んだ状態でこれを対流を起こさせた水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、前記水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルト被膜を形成することにより酸化防止剤無添加の複合水酸化ニッケル粒子を作製した。この複合水酸化ニッケル粒子を45℃、93%RHの雰囲気中に1日間貯蔵し、貯蔵前後の複合水酸化ニッケル粒子の色彩変化を観察した。その結果を下記表1に示す。

【0038】次いで、作製した直後の複合水酸化ニッケル粒子およびこの複合水酸化ニッケル粒子を45℃、93%RHの雰囲気中に1日間貯蔵したものをを用いて実施例1と同様な方法により2種の非焼結式正極を作製した。これら2種の正極を用いて実施例1と同様に負極の間に親水処理したポリプロピレン不織布からなるセパレータをそれぞれ配置し、これら電極群を金属容器に収納した後、水酸化カリウムを主成分とする電解液を前記容器内に収容し、金属蓋体等の各部材を用いて前述した図1に示す構造を有する2種の円筒形ニッケル水素蓄電池を組み立てた。

【0039】

【表1】

	複合水酸化ニッケル粒子表面 の水酸化コバルト被膜の形態	複合水酸化ニッケル粒子の色彩	
		貯 蔵 前	45℃、93%RH 1 日 間 貯 蔵
実施例1	粉末状シュウ酸付着	薄 緑	薄 緑
実施例2	粉末状アスコルビン酸付着	薄 緑	薄 緑
参照例	酸化防止剤無添加	薄 緑	黒

【0040】前記表1から明らかなように実施例1、2で作製した複合水酸化ニッケル粒子は、45℃、高い湿度下で1日間貯蔵後において貯蔵前と同様な薄緑を呈し、表面の水酸化コバルト被膜が変化していないことがわかる。これに対し、アスコルビン酸のような酸化防止剤無添加の参照例で作製した複合水酸化ニッケル粒子は45℃、高い湿度下で1日間貯蔵後において四酸化三コバルト( $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}_4$ )の生成に起因する黒色を呈した。

【0041】また、前述した6種のニッケル水素蓄電池を45℃下、24時間のエージングを行った後、0.1CmAで15時間充電し、30分間の休止を行い、1.0CmA/1.0Vカットの放電を行った(これを初充電という)。さらに、初充電後の各蓄電池を0.3CmAの電流量で150%の深度まで充電し、1.0CmA/1.0Vカットの放電を行う操作を20サイクル繰り返し、20サイクル目の水酸化ニッケルの利用率を測定した。この結果を図2に示す。

【0042】図2から明らかなように表面に粉末状のシュウ酸、粉末状のアスコルビン酸がそれぞれ付着された水酸化コバルト被膜を有し、45℃、高湿度下で1日間貯蔵後の複合水酸化ニッケル粒子を含有した正極(実施例1、2)は、貯蔵前の同複合水酸化ニッケル粒子を含有した正極と同等の高い水酸化ニッケル利用率を有することがわかる。これに対し、粉末状のシュウ酸のような酸化防止剤が付着されていない水酸化コバルト被膜を有し、45℃、高湿度下で1日間貯蔵後の複合水酸化ニッケル粒子を含有した正極(参照例)は貯蔵前の同複合水

酸化ニッケル粒子を含有した正極に比べて水酸化ニッケル利用率が著しく低下することがわかる。

【0043】なお、前記実施例1、2ではコバルト系被膜である水酸化コバルト被膜を沈殿法により形成した後、前記水酸化コバルト被膜表面に粉末状のシュウ酸、粉末状のアスコルビン酸を付着させて複合水酸化ニッケル粒子を作製したが、水酸化コバルト被膜をメカノケミカル法により形成した後、その表面に粉末状のシュウ酸、粉末状のアスコルビン酸を付着させても同様な優れた効果を有する複合水酸化ニッケル粒子を作製することができた。

【0044】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば水酸化ニッケル粒子表面にコバルト系被膜を形成した複合水酸化ニッケル粒子において、保存中に前記コバルト系被膜が酸化されるのを抑制ないし防止してコバルト本体の特性を発揮でき、前記複合水酸化ニッケル粒子を活物質とする正極の利用率の向上が図られ、ひいては充電効率が向上された高容量のアルカリ蓄電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるニッケル水素二次電池を示す部分分解斜視図。

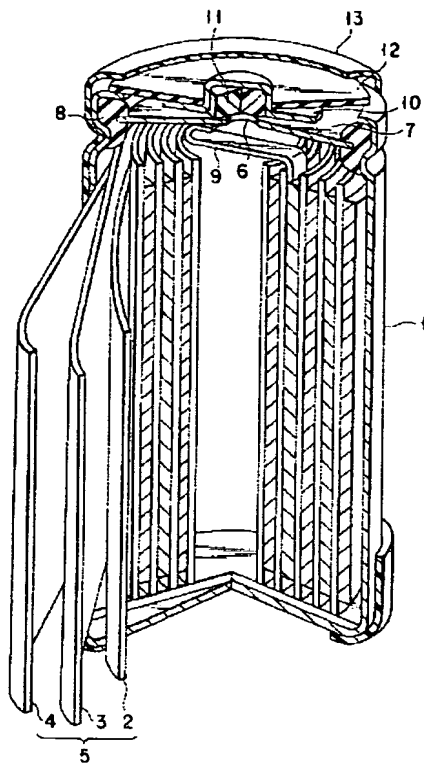
【図2】本発明の実施例1、2および参照例における正極中の水酸化ニッケルの利用率を示す特性図。

【符号の説明】

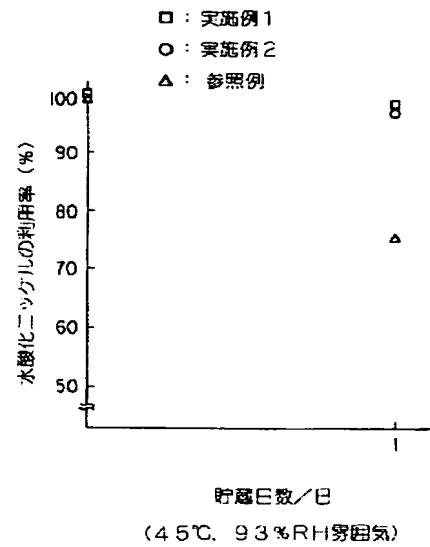
1…容器、2…正極、4…負極、7…封口板、8…絶縁性ガスケット、10…正極端子、11…安全弁。



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 山根 哲哉

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**